

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-290390

(43)Date of publication of application : 20.12.1991

---

(51)Int.Cl.

C30B 11/00

C30B 29/30

---

(21)Application number : 02-090782

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1990

(72)Inventor : MAKIKAWA SHINJI  
RIYUUOU TOSHIHIKO

---

## (54) PRODUCTION OF OPTICAL SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an optical single crystal having high quality for a light wave-guiding path by bringing a raw material melt layer in a crucible into contact with a seed crystal and making an element composition of generating single crystal to a fixed range.

**CONSTITUTION:** A raw material (e.g. lithium oxide or niobium oxide) is charged in a crucible. Next, the raw material is heated to above melting temperature of, e.g. lithium niobate (1280° C) and melted. Then, the molten part is brought into contact with a seed crystal to obtain a single crystal having an element composition of 0.95-1.05 (in a stoichiometric ratio) constituting the single crystal.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2/8

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-290390

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 30 B 11/00  
29/30

識別記号

Z

庁内整理番号

8924-4G  
7158-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光学用単結晶の製造方法

⑯ 特 願 平2-90782

⑰ 出 願 平2(1990)4月5日

⑱ 発 明 者 牧 川 新 二 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
精密機能材料研究所内

⑲ 発 明 者 流 王 俊 彦 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
精密機能材料研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光学用単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ルツボ中に原材料を仕込み、これを加熱熔融させた後、この熔融層を種結晶と接触させて、単結晶を構成する元素組成が化学的量論比で0.95~1.05である光学用単結晶を得ることを特徴とする光学用単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光学用単結晶の製造方法、特に化学的量論比組成をもつ光導波路用の高品質な光学用単結晶を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

光導波路用に使用される結晶としてはタンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)などが知られており、これらは通常チヨコラルスキー法で製造されている。

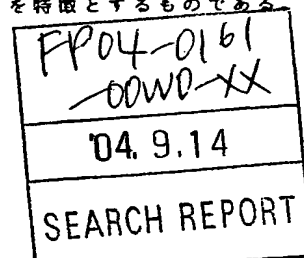
しかし、この方法ではメルト内の温度勾配を小さくすることが非常に難しいことから高品質の結晶を得ることが難しく、これには結晶の組成制御がコングルエント組成に近いものしか得られず、光導波路用として必要とされる化学的量論比組成のものを得ることができないという欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

そのため、最近では集光式フローティングゾーン法を用いて化学的量論比組成に近い結晶を得るという方法も提案されている(北村健二氏、人工鉱物学会講演要旨集、'89、参照)が、これらの方法には大きな結晶を得ることができないという不利がある。

(課題を解決するための手段)

本発明はこのような不利を解決した光学用単結晶の製造方法に関するものであり、これはルツボ内に原材料を仕込み、これを加熱熔融させた後、この熔融層を種結晶と接触させ、単結晶を構成する元素組成が化学的量論比で0.95~1.05である光学用単結晶を得ることを特徴とするものである。



すなわち、本発明者らは化学的量的組成をもつ光導波路用の光学用単結晶の製造方法について種々検討した結果、これはブリッジマン法により行なうことがよいと判断し、これについてはルツボ内に原材料を仕込み、これを加熱器を用いて原材料の熔融温度以上にまで加熱して熔融させた後、これをこのルツボ末端に予じめ位置させておいた種結晶と接触させればこれを目的とする単結晶とすることができることを見出すと共に、これによればこの単結晶の結晶組成をこの単結晶を構成する元素組成が化学的量的組成で0.95~1.05の範囲であるものとして見出すことができることを確認し、この単結晶製造工程における各種条件などについての研究を進めて本発明を完成させた。

以下にこれをさらに詳述する。

#### (作用)

本発明は光導波路用として使用される高品質の光学用単結晶の製造方法に関するものである。

本発明による光学用単結晶の製造は具体的にはタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムの製造方

法に保つておく。単結晶の製造はこの原材料を図示されていない加熱器中に融解温度が種管のほぼ中央になるようにルツボをセットし、その融点以上に加熱して溶融体8を形成させたのち、この溶融体8を種結晶7と接触させ、単結晶の晶出温度まで冷却すれば単結晶5とすることができるので、ついでルツボを図の矢印方向に順次移動して原材料を融解し、この融体を0.3~10mm/時の速度で矢印方向に移動させればこの融体が進行と共に冷却されるのでこの単結晶化が進み、この全体の単結晶化が完了する。

なお、上記した第1図、第2図の方法において原材料の融体部分における温度勾配は小さすぎると気泡や脈理が入り易く、大きすぎるとクラックが生じるということから5~20℃/cmとし、融体の温度のゆらぎはストレーションを抑えるためには小さくすることがよいということから0.2~2℃とすることがよく、この融体の移動速度は速くすると気泡や脈理が入り易くなるので、0.3~10mm/時とされる。この方法で作られた光学用単

結晶とされるが、これはブリッジマン法で行なわれる。

これは例えば第1図に示したように直径5~20mm、長さが10~100mmである種管2の先端部に種結晶3が位置されている白金製ルツボ1の中に炭酸リチウムと酸化ニオブを仮焼して得た酸化リチウムと酸化ニオブとの仮焼体(原材料)を仕込み、これを図示していない加熱器でその融点以上に加熱して予備溶融し、この際種管2はこの溶融温度よりも低い温度にまで加熱しておく。ついで、この融体の溶融温度が種管のほぼ中央になるようにルツボを加熱器にセットし、この融体4を加熱器を移動させることによって0.3~10mm/時の速度で図の矢印方向に移動させてこれを種接触と接触させて単結晶5とさせるという方法を行えばよい。

また、この方法は第2図に示したように末端に種結晶7が位置されている横型のルツボ6に前記した仮焼体9(原材料)を仕込んで予備溶融し、この際種結晶7をこの原材料の溶融温度よりも低い

温度に保つておく。単結晶の製造はこの原材料を図示されていない加熱器中に融解温度が種管のほぼ中央になるようにルツボをセットし、その融点以上に加熱して溶融体8を形成させたのち、この溶融体8を種結晶7と接触させ、単結晶の晶出温度まで冷却すれば単結晶5とすることができるので、ついでルツボを図の矢印方向に順次移動して原材料を融解し、この融体を0.3~10mm/時の速度で矢印方向に移動させればこの融体が進行と共に冷却されるのでこの単結晶化が進み、この全体の単結晶化が完了する。

#### (実施例)

つぎに本発明の実施例をあげる。

#### 実施例1

第1図に示した種管2の先端部にニオブ酸リチウムの種結晶を位置させた直径60mmφ、長さ100mmの白金製ルツボに、炭酸リチウム237.6gと酸化ニオブ903.9gを1,000℃で仮焼して得た酸化リチウム：酸化ニオブ=0.500:0.500(モル比)の仮焼物を装入し、種管2をニオブ酸リチウムの溶融温度である1,250℃より低い温度に保った。

ついでこのルツボの中央部を外部加熱器により加熱して、仮焼物をニオブ酸リチウムの溶融温度である1,250℃以上の1,280℃にまで昇温して溶融させ、このときの溶融付近の温度勾配を5℃/cm、温度ゆらぎを1℃となるようにしたが、この

ときの温度勾配は第1図に示した通りである。ついで、この熔融原材料を3mm/時の速度で第1図の矢印方向に移動させ、種結晶との接触でこれを単結晶化させたところ、直径60mmφ、長さ70mmのニオブ酸リチウム単結晶に成長させることができた。

つぎにこの単結晶を化学分析してその元素組成をしらべたところ、これは酸化リチウム：酸化ニオブ = 0.499 : 0.500 (モル比) であり、これをボーリングし、これから9×9×25mmのブロックを切り出し、予じめ<001>方向に切断した25mm方向の面を光学研磨したのち、この面に第3図に示した装置を用いて1.310nmのレーザー線を照射してその消光比を測定したところ、これは30dBの結果を示した。

しかし、比較のために同種の単結晶をチョコラルスキー法で育成し、この元素組成をしらべたところ、これは酸化リチウム：酸化ニオブ = 0.490 : 0.510 (モル比) であり、このものの消光比を上記の方法で測定したところ、これは最大15dBとい

60mmφ、長さ80mmのニオブ酸リチウム単結晶が得られた。

つぎにこの単結晶について化学分析したところ、このものは酸化リチウム：酸化ニオブ = 0.499 : 0.501の組成を有するものであり、これをボーリングしてこれから9×9×25mmのブロックを切り出し、予じめ<001>方向に切断した25mm方向の面を光学的研磨したのち、この面に第3図に示した装置を用いて1.310nmのレーザー線を照射してその消光比を測定したところ、このものは40dBの結果を示した。

(発明の効果)

本発明は光学的単結晶の製造方法に関するもので、これは前記したようにルツボ中に原材料を仕込み、これを加熱熔融させた後、この熔融液を予じめルツボ末端に存在させた種結晶と接触させて単結晶体とするものであるが、これによれ単結晶を構成する元素組成が化学的量論比で 0.95 ~ 1.05の範囲である高品質の光学用単結晶を容易に得ることができるし、このようにして得られた単

結晶を示した。

#### 実施例 2

第2図に示した端末にニオブ酸リチウム種結晶7を位置させてある直径60mmφ、長さ100mmの半円筒形白金製ルツボ6に炭酸リチウム124.6gと酸化ニオブ449.5gを1,000℃で仮焼させた酸化リチウム：酸化ニオブ = 0.500 : 0.500 (モル比)の仮焼体9を装入し、種結晶7をニオブ酸リチウムの熔融温度である1,250℃より50℃低い温度に保ったが、このときの温度勾配は第2図に示した通りであった。

ついで、このルツボ中の種結晶近傍の仮焼体9を外周加熱器がニオブ酸リチウムの熔融温度である1,250℃以上の1,280℃まで加熱昇温させて熔融させ、このときの熔融近傍の温度勾配を5℃/cm、温度ゆらぎを1℃となるようにし、この熔融部分8を種結晶7と接触させてこれをニオブ酸リチウム単結晶5としたのち、ルツボ6を第2図の矢印方向に順次移動し、これで形成された熔融部分を3mm/時の速度で順次移動したところ、直径

結晶は消光比が30dB以上のものになるという有利性が与えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はいずれも本発明による光学的単結晶製造装置の縦断面図を示したものであり、第3図は光の挿入損失を測定する装置の縦断面図を示したものである。

- |                |               |
|----------------|---------------|
| 1. 6 . . . ルツボ | 2 . . . 種管    |
| 3. 7 . . . 種結晶 | 4. 8 . . . 融体 |
| 5 . . . 単結晶    | 9 . . . 原材料   |

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山本 亮

荒井 鐘



